



PCT

特許協定条約に基づいて公開された国際特許願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 10/06, 255/02, C08L 23/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/55520</p> <p>(43) 国際公開日 1998年12月10日(10.12.98)</p>											
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02480</p> <p>(22) 国際出願日 1998年6月4日(04.06.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/149420</td> <td>1997年6月6日(06.06.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/149421</td> <td>1997年6月6日(06.06.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/3856</td> <td>1998年1月12日(12.01.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/95947</td> <td>1998年4月8日(08.04.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>巽富美男(TATSUMI, Tomio)(JP/JP)</p> <p>町田修司(MACHIDA, Shuji)(JP/JP)</p> <p>神澤 貢(KANZAWA, Mitsugu)(JP/JP)</p> <p>南 裕(MINAMI, Yutaka)(JP/JP)</p> <p>後藤康博(GOTO, Yasuhiro)(JP/JP)</p> <p>木島正人(KIJIMA, Masato)(JP/JP)</p> <p>〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP)</p>	特願平9/149420	1997年6月6日(06.06.97)	JP	特願平9/149421	1997年6月6日(06.06.97)	JP	特願平10/3856	1998年1月12日(12.01.98)	JP	特願平10/95947	1998年4月8日(08.04.98)	JP	<p>(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。</p>
特願平9/149420	1997年6月6日(06.06.97)	JP											
特願平9/149421	1997年6月6日(06.06.97)	JP											
特願平10/3856	1998年1月12日(12.01.98)	JP											
特願平10/95947	1998年4月8日(08.04.98)	JP											
<p>(54)Title: OLEFINIC POLYMER</p> <p>(54)発明の名称 オレフィン系重合体</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A propylene polymer having specified relationships between a melt index and a molecular weight distribution and also between a melt tension and a limiting viscosity which is in a specified range and also having a long chain branch. It has properties equivalent or superior to those of conventional propylene polymers, and is excellent in melt processability and particularly suitable for blow molding or extrusion foam molding to give large-sized moldings. The polymer is suitable for use as a compatibilizer for a propylene homopolymer with a propylene copolymer.</p>													

(57)要約

メルトインデックスと分子量分布、熔融張力と極限粘度とがそれぞれ特定の関係にあり、かつ極限粘度が特定の範囲にあり、かつ長鎖分岐を有するプロピレン系重合体は、従来のプロピレン系重合体と同等又はそれ以上の物性を有するとともに、熔融加工特性に優れ、特に大型ブロー成形や押出し発泡成形などに好適に用いられ、またプロピレン単独重合体とプロピレン系共重合体との相溶化剤として好適である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ベトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

オレフィン系重合体

技術分野

本発明は、プロピレン重合体、特に分岐を有するプロピレン重合体に関し、さらに詳しくは、従来のプロピレン系重合体と同等又は同等以上の物性を有するとともに、熔融加工特性に優れ、特に大型ブロー成形や押出し発泡成形などに好適に用いられるプロピレン重合体に関するものである。

また、プロピレン重合体とプロピレン系ブロック共重合体やランダム共重合体等からなる複合材料においてポリオレフィン系樹脂間の相溶化剤としての機能を有し、複合材料の高性能化、エラストマー化などにも利用できるプロピレン系重合体に関するものである。

背景技術

従来、ポリプロピレンは、(1) 剛性などの機械的強度が高く、かつ物性バランスに優れる、(2) 化学的に安定で、耐候性に優れ、化学薬品などに侵されにくい、(3) 融点が高く、耐熱性に優れる、(4) 軽量で安価である、などの特徴を有するとともに、熔融成形性に優れるために押出し成形、ブロー成形、射出成形、インフレーション成形などの熔融成形法を適用できることから、多くの分野において広範に用いられている。

ところで、熱可塑性樹脂の発泡体には、これまでポリスチレンのような非晶性樹脂が、比較的容易に押出発泡成形できることから、多く用いられてきた。しかし、最近、軽量化、断熱性、制振性などの品質とともに、特に耐熱性や耐衝撃特性に優れる発泡体を求める要求が高まっていることから、ポリプロピレン系樹脂の発泡体が求められるようになってきた。

しかしながら、ポリプロピレンは比較的結晶化度が高く、僅かな温度変化により粘弾性が大きく変化し、発泡適正温度範囲が極めて狭いという問題を有してい

る。また、結晶融点以上の温度での熔融粘度が極めて低く熔融張力が不足するため、発泡した気泡が保持されず、破泡しやすいという問題もある。そのため、独立気泡を有する良好な機械的特性及び耐熱性に優れた発泡体を得ることは困難で、ポリプロピレン系樹脂をポリスチレン系樹脂のように押出し発泡成形するには、成形可能な温度領域を広げ、融点以上での熔融粘弾性を高くする必要がある。

また、上述のような特徴を有するポリプロピレン樹脂は、その優れた特性を活かして、自動車部品などに積極的に利用されているが、さらなる性能向上や、成形時の工程省力化などの低コスト化が強く求められている。従来は射出成形によって製造していた大型部品をブロー成形によって製造することができれば、その製造コストを大きく削減することが可能となる。

しかしながら、従来のポリプロピレンは、熔融張力および熔融粘弾性が低く、大型ブロー成形に用いるとパリソンの安定性が悪く、ドロダウンの現象が起こりやすい。そのため、大型部品のブロー成形は困難であった。また、熔融張力を向上させるために高分子量化すると、熔融流動性が低下し、複雑な形状の成形には適応できないという問題が生じる。

以上のように、ポリプロピレンの利用分野をさらに拡大させるためには、成形加工性の改良が必要であり、従来、ポリオレフィンの熔融粘弾性等の熔融加工性を改善しようとする試みが種々なされている。

一般に、ポリマー鎖に長鎖分岐を導入すると、その分岐により熔融加工特性が向上するが、主鎖ポリマーと異なる単量体で分岐鎖を構成した分岐ポリマーでは、異種ポリマーからなるいわゆる複合材料分野で、異種ポリマー間の界面張力を低下させてポリマーの分散性を高め、衝撃強度と剛性といった両立しがたい物性を効果的に付与することが可能である。また、ミクロ相分離構造をとるため各種エラストマーへの応用も可能である。しかし、ポリオレフィン分野においては、分岐を導入することには制限があるため、用途展開に限界があった。これが可能となれば、ポリオレフィンが本来有している優れた機械物性、リサイクル性に代表される環境適合性より、その用途分野が大きく拡大すると期待される。

例えば、(1) 熔融張力の高い高分子量の高密度ポリエチレンを混合する方法(特

公平6-55868号公報)、(2)クロム系触媒によって製造される熔融張力の高い高密度ポリエチレンを混合する方法(特開平8-92438号公報)、(3)一般的な高圧ラジカル重合法により製造される低密度ポリエチレンを混合する方法、(4)一般的なポリプロピレン光照射することにより熔融張力を高める方法、(5)一般的なポリプロピレンに架橋剤や過酸化物の存在下、光照射することにより熔融張力を高める方法、(6)一般的なポリプロピレンにスチレンなどのラジカル重合性モノマーをグラフトする方法、(7)プロピレンとポリエンを共重合させる方法(特開平5-194778号公報、特開平5-194779号公報)などが試みられている。

しかしながら、前記(1)~(3)の方法では、熔融張力を高める成分の弾性率、強度、耐熱性が不足するために、ポリプロピレン本来の特徴が損なわれるのを免れない上、発泡体の特性も低下する。また、前記(4)及び(5)の方法では、副反応として起こる架橋反応を制御することが困難なため、ゲルの発生により外観不良や機械特性に悪影響が生じる上、成形加工性に影響する分子間の架橋度合いを高分子反応で任意に制御することが困難であり、また制御範囲が狭いという問題がある。さらに、前記(6)の方法においては、ポリプロピレンの化学的安定性が損なわれ、しかもスチレン系のグラフト重合体では樹脂のリサイクル性に問題が生じる。さらに、前記(7)の方法では、熔融張力の改良効果が小さく、十分な効果が発揮されない上、ゲルの発生が懸念される。

なお、エチレン系重合体においては、最近、メタロセン触媒とアルミノキサンなどとを組み合わせた触媒系によって、分子量分布が狭いにもかかわらず、熔融張力が改良されたエチレン系重合体が提案されている(特開平4-213306号公報)。また、拘束幾何型触媒により製造されるエチレン系重合体が、同様に分子量分布が狭いにもかかわらず、熔融張力が改良されることが開示され(特開平3-163088号公報)、長鎖分岐の存在が示唆されている。さらに、この長鎖分岐の生成は、重合時に分子鎖末端がビニル基であるエチレン系重合体が生成し、これがマクロモノマーとして再び重合するという機構が提案されている。

また、炭素数2ないし30の α -オレフィンのホモポリマーまたはコポリマー

を主鎖とし、炭素数250以上の α -オレフィンのホモポリマーまたはコポリマーを側鎖とする分岐状ポリオレフィンが開示され（特表平8-502303）、該分岐オレフィンの側鎖を形成する方法として末端ビニル型のマクロモノマーの生成を経由する方法が示されている。

しかし、該公報によれば、マクロモノマーは β 水素の移動により生成するとされている。しかし、この理論によれば、プロピレンを重合に使用したとき β 水素の移動では内部オレフィンまたはビニリデン構造となり、末端ビニルのマクロモノマーは生成しない。またエチレン以外のマクロモノマーを得る方法として、重合反応の「終わり」の段階でエチレンを添加しエチレンで「キャップ」して製造する方法が示唆され、マクロモノマー生成にはエチレンが必須であることは明らかである。またこの方法では、重合反応場での連鎖移動反応が極めて速いため、エチレンを導入してもエチレンとのブロック共重合体を生成した後に β 水素が移動してブロック型マクロモノマーが生成することではなく、現実にはエチレン単独のマクロモノマーが生成する。以上から、前記公報に開示されている技術は、エチレン系重合体にのみ適用可能な技術であることは明らかであり、プロピレン以上の α -オレフィンがマクロモノマーを生成する技術は開示されていないと同時に示唆もされていない。

また、ポリオレフィン系重合体にプロピレン系の分岐鎖を導入する技術として（8）特定のメタロセン触媒とアルミノキサンなどとを組み合わせた触媒系によって製造したプロピレン低重合体を共重合する方法（特許第2554071号公報）および、（9）特定のメタロセン触媒とアルミノキサンなどとを組み合わせた触媒系によって、マクロモノマーとして利用可能な末端ビニル型エチレン-プロピレン共重合体を製造する方法（特開平5-320260）が開示されている。

しかしながら、（8）の方法では、分岐鎖として導入されるプロピレンマクロモノマーが2量体～6量体程度の低重合体であるために、溶融張力の改良効果が小さく、十分な成形加工性が得られない。また（9）の方法では、末端ビニル型エチレン-プロピレン共重合体のプロピレン含量が、10～30モル%程度と低く、実質的に立体規則性のないものであるため、共重合体の弾性率、強度、耐熱性は

低くなる。すなわち、ポリプロピレンが本来有しているそれらの優れた特徴が損なわれるのを免れないという問題がある。

また、耐衝撃性ポリプロピレン組成物として、比較的低分子量で、かつ高立体規則性のプロピレン単独重合体と、比較的高分子量のエチレン／プロピレンランダム共重合体との混合物が用いられている。また、包装用フィルムにおいても、ポリプロピレンの融点が比較的高いために、低温でのヒートシール性を向上させる目的で、プロピレン単独重合体と、プロピレンとエチレンや他の α -オレフィンとを共重合させて得られたプロピレン系ランダム共重合体との混合物が用いられている。しかしながら、この場合、プロピレン単独重合体とプロピレン系ランダム共重合体の結晶性や分子量が異なるために、双方の成分は相溶しにくく、耐衝撃性や剛性を低下させる原因となる。これを改善するには、双方の成分に共に相溶する成分、すなわち、ポリプロピレンブロックとプロピレン／他の α -オレフィン（エチレンを含む）共重合ブロックを有するブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体を添加するのが有効であることが知られている。

本発明は、このような状況下で、従来のプロピレン系重合体と同等又は同等以上の物性を有するとともに、十分な溶融張力、溶融粘弾性、溶融流動性などを有し、溶融加工特性に優れ、特に大型ブロー成形や押出し発泡成形などに好適に用いられ、さらにプロピレン単独重合体とプロピレン系ブロック共重合体やランダム共重合体との相溶化剤としても好適で、ポリオレフィン系複合材料の高性能化、エラストマーなどにも使用可能なプロピレン系共重合体を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、溶融加工特性に優れた分岐状ポリオレフィンを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のオレフィン系重合体はその目的に適合することを見出した。

特定のオレフィン系重合体とは、第1には、メルトインデックスと分子量分布、溶融張力と極限粘度とがそれぞれ特定の関係にあり、かつ所定の極限粘度を有す

るプロピレン重合体、例えばプロピレン単独重合体あるいはプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合部をグラフト鎖として有するプロピレン系共重合体である。

また、第2には、主鎖と側鎖がそれぞれ特定の構造を有しており、かつ側鎖の立体規則性が特定の範囲にある分岐状ポリオレフィンである。

さらに第3には、プロピレン含有量、メルトインデックスと分子量分布、熔融張力とメルトインデックスとが、それぞれ特定の関係にあり、かつ所定の極限粘度を有する上、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれる一種以上との共重合部をグラフト鎖として有する分岐状ポリオレフィンである。

本発明は、上記知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は以下に示すオレフィン系重合体を提供するものである。

(1) (a) 温度230℃において測定した荷重5.0kgでのメルトインデックス MI_5 (g/10分) と荷重2.16kgでのメルトインデックス $MI_{2.16}$ (g/10分) との比 $MI_5/MI_{2.16}$ と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定した重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n とが、式

$$MI_5/MI_{2.16} \geq 0.240 \times M_w/M_n + 3.1 \quad \dots (I)$$

の関係を満たすこと、及び(b) 温度230℃において測定した熔融張力 MS (g) と、テトラリン溶媒中、温度135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) とが、式

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.68 \quad \dots (II)$$

の関係を満たし、かつ該極限粘度 $[\eta]$ が0.1～15.0 dl/gの範囲にあることを特徴とするプロピレン系重合体。

プロピレン重合体としては、例えば、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合部をグラフト鎖として有するプロピレン系共重合体で、好ましくは、 M_w/M_n が1.5～4.0で、かつプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合部の含有量が3重量%以上

であるプロピレン系共重合体が挙げられる。このプロピレン系共重合体は、プロピレン単独重合体とプロピレン系ブロック共重合体又はプロピレン系ランダム共重合体との相溶化剤として用いることができる。

他の例として、プロピレン系単独重合体、好ましくは、その M_w/M_n が1.5～4.5であるもの、その示差走査型熱量計により測定した融点が120～165℃であるものが挙げられる。

(2) エチレン、炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類から選ばれる少なくとも一種以上の単量体の重合体からなる主鎖と、プロピレン単独重合体またはプロピレンとエチレン、炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類から選ばれる少なくとも一種以上の単量体との共重合体からなる側鎖を有し、側鎖においてプロピレン連結部の立体規則性を示すアイソタクチックトリアッド分率 [mm] が80%以上である分岐状ポリオレフィン、または

(3) 炭素数2ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類から選ばれる少なくとも一種以上の単量体の重合体からなる主鎖と、プロピレンとエチレン、炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類から選ばれる少なくとも一種以上の単量体との共重合体からなる側鎖を有し、側鎖においてプロピレン連結部の立体規則性を示すアイソタクチックトリアッド分率 [mm] が80%以上である分岐状ポリオレフィン。

(2) または (3) の分岐状ポリオレフィンのうち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定したポリエチレン換算の重量平均分子量が5,000ないし1,000,000であるもの、溶融張力MSが、共重合組成とメルトインデックスMIとを同一とした直鎖状ポリオレフィンの溶融張力MSよりも大きいもの、温度230℃において測定した溶融張力MS (g) と、メルトインデックスMI (g/10分) とが、式

$$\log MS \geq -0.907 \times \log MI + 0.375 \quad \cdots (I)$$

の関係を満たし、かつプロピレン含有量が60ないし99.9モル%の範囲にあるもの、分岐状ポリオレフィンを構成する主鎖および側鎖の構成単量体が同一で

あり、実質的にゲルを含まないものが好ましい。

(4) (a) プロピレンの含有量が60～99.9重量%の範囲にあること、(b) 温度230℃において測定した荷重5.0kgでのメルトインデックス MI_5 (g/10分) と荷重2.16kgでのメルトインデックス $MI_{2.16}$ (g/10分) との比 $MI_5/MI_{2.16}$ と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定した重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n とが、式

$$MI_5/MI_{2.16} \geq 0.240 \times M_w/M_n + 3.10 \quad (I)$$

の関係を満たすこと、及び(c) 温度230℃において測定した熔融張力 MS (g) とメルトインデックス MI (g/10分) とが、式

$$\log MS > -0.907 \times \log MI + 0.375 \quad (II)$$

の関係を満たし、かつテトラリン溶媒中、温度135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～15.0デシリットル/gの範囲にあり、炭素数2～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれる一種以上からなる主鎖(但し、プロピレンの単独重合鎖を除く)、並びにエチレンと炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれる一種以上との共重合部をグラフト鎖として有する分岐状ポリオレフィン。

この分岐状ポリオレフィンのうち、 M_w/M_n が1.5～4.0であり、かつエチレンと炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれる一種以上との共重合部の含有量が3重量%以上であるものが好ましい。

この分岐状ポリオレフィンは、プロピレン系単独重合体とプロピレン系ブロック共重合体又はプロピレン系ランダム共重合体との相溶化剤として好適である。

発明を実施するための最良の形態

本願の第1の発明であるプロピレン重合体は、分子量分布が狭い上、熔融流動の非ニュートン性や熔融張力の制御が可能であって、物性と加工性のバランスに優れる長鎖分岐型のプロピレン重合体である。具体的には、プロピレンモノマーのみから製造される長鎖分岐型のプロピレン単独重合体、プロピレンとエチレン及び/又は炭素数4以上の α -オレフィンとから製造される長鎖分岐型のプロピ

レン系共重合体が挙げられる。

また、本発明であるプロピレン重合体は、以下に示す性状を有する。

まず、温度230℃において測定した荷重5.0kgでのメルトインデックスMI₅ (g/10分)と荷重2.16kgでのメルトインデックスMI_{2.16} (g/10分)との比MI₅/MI_{2.16}と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法で測定した重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比Mw/Mnとが、式

$$MI_5/MI_{2.16} \geq 0.240 \times Mw/Mn + 3.1 \quad \dots (I)$$

の関係を満たすことが必要である。

MI₅/MI_{2.16}が“0.240×Mw/Mn+3.1”の値より小さい場合には、熔融加工性に劣り、本発明の目的が達せられない。熔融加工性の面から、好ましくは、

$$MI_5/MI_{2.16} \geq 0.240 \times Mw/Mn + 3.8$$

より好ましくは、

$$MI_5/MI_{2.16} \geq 0.240 \times Mw/Mn + 4.5$$

である。

なお、メルトインデックスMIは、ASTM D1238に準拠して、温度230℃、荷重2.16kgでのMIを測定した。測定の際、予め酸化防止剤としてイルガノックス1010とBHTとの重量比1:1の混合物を4000重量ppm添加した。測定温度は通常230℃であるが、構成するモノマーにより190～300℃の範囲で任意に設定してもよく、分子量が大きく熔融流動性が低い場合は、この範囲で高温で測定してもよい。

また、上記Mw/Mnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により、下記の装置及び条件で測定したポリエチレン換算の重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) より算出した値である。

装置： 本体 Waters ALC/GPC 150C

カラム 東ソー製 TSK MH+GMH6×2本

条件： 温度 135℃

溶媒 1, 2, 4-トリクロルベンゼン

流量 1.0ミリリットル/分

次に、温度230℃において測定した熔融張力MS (g) と、テトラリン溶媒中、温度135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) とが、式

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.68 \quad \dots (II)$$

の関係を満たすことが必要である。

$\log MS$ が“ $3.17 \times \log [\eta] - 0.68$ ”の値より小さい場合には、溶融加工性に劣り、本発明の目的が達せられない。溶融加工性の面から、好ましくは

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.57$$

より好ましくは

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.46$$

特に好ましくは

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.35$$

である。

また、前記極限粘度 $[\eta]$ は0.1~15.0 dl/gの範囲にあることが必要である。この $[\eta]$ が0.1 dl/g未満では溶融加工性に劣るとともに機械的強度が不十分であり、また15.0 dl/gを超えると熔融粘度が高く、溶融加工性が低下する。溶融加工性及び機械的強度のバランスなどの面から、この $[\eta]$ としては、0.4~10.0 dl/gが好ましく、特に0.6~6.0 dl/gの範囲が好ましい。

なお前記熔融張力MSは、東洋精機社製キャピログラフ1Bを用い、下記の条件で測定した値である。

キャピラリー : 直径2.095 mm, 長さ8.0 mm

シリンダー径 : 9.6 mm

シリンダー押出速度 : 10 mm/分

巻き取り速度 : 3.14 m/分

温度 : 230℃

さらに、本発明のプロピレン重合体は、前記重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が1.5～4.5の範囲にあるものが好ましい。 M_w/M_n が4.5を超えるものは分子量分布が広すぎ、十分に満足しうる物性のものが得られにくい。また、 M_w/M_n が1.5未満のものは実質上、製造することが困難である。物性の面から、より好ましい M_w/M_n は1.5～4.0の範囲であり、特に1.5～3.5の範囲が好適である。

また示差走査型熱量計(DSC)で測定した融点 T_m は120～165℃の範囲にあるのが好ましい。この融点が120℃未満では耐熱性が不十分であり、一方165℃を超えると成形温度が高くなりすぎ、経済的に好ましくない。耐熱性及び成形加工の経済性を考慮すると、この融点のより好ましい範囲は130～165℃である。

なお、この融点 T_m は、パーキン・エルマー社製示差走査型熱量計「DSC-7」を用い、下記の方法により測定した値である。すなわち、190℃で熱プレスして得られたシートを試料として用い、上記DSC-7により、200℃で5分間熔融したのち、10℃/分の速度で20℃まで降温し、5分間保持後、10℃/分の速度にて昇温し、この過程でみられる吸熱ピークより融点 T_m を求める。

さらに、本発明のプロピレン重合体は、低分子量成分やアタクチック部の少ないものが好ましい。例えば、ジエチルエーテルに可溶な成分の含有量が2重量%以下であることが好ましく、特に1重量%以下であることが好ましい。なお、このジエチルエーテルに可溶な成分の含有量は、下記の方法により測定した値である。

すなわち、ソックスレー抽出器に粉末状の重合体約3gを入れ、ジエチルエーテル160ミリリットルにより6時間抽出を行った。その後、抽出溶媒をロータリーエバポレーターにて留去し、さらに真空乾燥によりジエチルエーテルに可溶な成分を回収し、重量を測定した。

本発明のプロピレン重合体にはプロピレン系共重合体が含まれる。ここでプロピレン系共重合体としては、プロピレンとエチレン及び/又は炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合部をグラフト鎖として有するものが好ましく、特に、プ

ロピレン単独重合体からなる主鎖と、前記共重合部をグラフト鎖として有するものが好ましい。ここで、共重合部の含有量は3.0重量%以上であるのが好ましい。この含有量が3.0重量%未満では物性と熔融加工性のバランスに優れるものが得られにくい上、プロピレン単独重合体とプロピレン系ブロック共重合体又はプロピレン系ランダム共重合体との相溶化剤としての性能が充分に発揮されない。また、この含有量があまり多すぎるとポリプロピレン系樹脂本来の物性が損なわれるおそれがある。物性、熔融加工性及び該相溶化剤としての性能などを考慮すると、この共重合部のより好ましい含有量は3.5～50重量%の範囲であり、特に4.0～30重量%の範囲が好ましい。

なお、グラフト鎖が、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体からなる場合、それぞれの成分の含有量は、後述する方法に準じて求めることができる。

プロピレン系共重合体においては、この共重合体部におけるプロピレン以外のモノマー単位の含有量は、通常1.0～50重量%、好ましくは2.0～30重量%の範囲である。

また、モノマーとしては、エチレンを始め、炭素数4以上の α -オレフィン、例えばブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1などが用いられ、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明のプロピレン重合体の製造方法については、前記要件を満たすプロピレン重合体が得られる方法であればよく、特に制限はない。例えばプロピレン単独重合体を製造する場合には、オレフィン重合用触媒の存在下にプロピレンを反応させることにより得られる反応性マクロモノマーと、プロピレンとを、オレフィン重合用触媒の存在下に重合させることにより、所望のプロピレン重合体を効率よく製造することができる。また、プロピレン共重合体を製造する場合には、例えばプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4以上の α -オレフィンとを、オレフィン重合用触媒の存在下に反応させることにより得られる反応性マクロモノマー

と、プロピレンとを、オレフィン重合用触媒の存在下で重合させることにより、所望のプロピレン系共重合体を効率よく製造することができる。

この際、オレフィン重合用触媒としては特に制限はなく、様々なものを用いることができるが、以下に示す遷移金属化合物及びこれと反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物から構成されるメタロセン系触媒が好ましく用いられる。

前記遷移金属化合物の代表的なものとしては、重合体の立体構造を規制できるような、置換基を有する二つのインデニル基が一つ又は二つの架橋基により、五員環部で架橋した配位子を有する周期律表4族の遷移金属化合物を挙げることができる。周期律表4族の遷移金属としては、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが好適である。

このインデニル骨格を有する周期律表4族の遷移金属化合物としては、例えば(イ)ヘキスト、BASF型錯体、(ロ)二重架橋型錯体などを用いることができる。

前記(イ)のヘキスト、BASF型錯体としては、例えば*rac*-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス(2-メチル-5,6-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレンビスインデニルジルコニウムジクロリドなど、及びこれらジルコニウム化合物に対応するチタニウムやハフニウム化合物が挙げられる。一方、前記(ロ)の二重架橋型錯体としては、例えば(1,2'-エチレン)(2,1'-エチレン)-ビス(4,7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1,2'-エチレン)(2,1'-エチレン)-ビス(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドなど及びこれらのジルコニウム化合物に対応するチタニウムやハフニウム化合物が挙げられる。

一方、前記遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物としては、例えばアルミニウムオキシ化合物、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなるイオン性化合物、ルイス酸などが挙げられるが、これらの中で、アルミニウムオキシ化合物が好ましく、特にアルミノキサンが好適である。このアルミノキサンの例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサ

ン、*n*-プロピルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、メチルーエチルアルミノキサン、メチルー*n*-プロピルアルミノキサン、メチルーイソプロピルアルミノキサン、エチルー*n*-プロピルアルミノキサン、エチルーイソプロピルアルミノキサンなど、及びこれらを二種以上混合したものを挙げることができる。

この方法において用いられるプロピレンマクロモノマーは、単一のリアクターを用いて連続的にマクロモノマーとプロピレン単独重合体を製造することが好ましいが、マクロモノマーのみを製造し、プロピレン単独重合体の製造時に添加してもよく、また、単段の重合において、マクロモノマーとプロピレン単独重合体を同時に製造することもできる。この際、プロピレン単独重合体を製造するための触媒と、マクロモノマー製造に用いる触媒とは同一ものであることが好ましいが、異なる触媒を用いることもできる。

重合方法については特に制限はなく、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法など、いずれの方法を用いてもよい。また、重合時に、例えば水素のような一般に用いられる連鎖移動剤を使用することにより、得られる重合体の分子量を調節することができる。

また、溶液重合法やスラリー重合法などにおいて重合溶媒を用いる場合、この溶媒としては、重合に不活性なものであればよく、特に制限されず、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素などを挙げるすることができる。

さらに、重合温度は、重合方法に応じて、通常0～250℃の範囲で適宜選定すればよく、重合圧力は、通常0.01～100 kg/cm²G、好ましく0.2～60 kg/cm²Gの範囲で適宜選定すればよい。また、重合時間は、通常1分～10時間程度である。

このようにして得られた本発明のプロピレン系重合体は、従来のプロピレン系重合体に匹敵する又はそれ以上の物性を有するとともに、十分な溶融張力、溶融粘弾性、溶融流動性などを有し、溶融加工特性に優れ、特に大型ブロー成形や押出し発泡成形などに好適に用いることができる。

また、グラフト鎖として、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合部を有するプロピレン共重合体は、プロピレン単独重合体とプロピレン系ランダム共重合体又はブロック共重合体（プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4以上の α -オレフィンとのランダム共重合体、ブロック共重合体）との相溶化剤として好適である。

次に、本願の第2の発明について説明する。

本発明の分岐状ポリオレフィンは、特定構造の主鎖および側鎖からなり、 α -オレフィン、環状オレフィンおよび／またはスチレン類から製造され、熔融流動の非ニュートン性や熔融張力の制御が可能であって、物性と加工性のバランスに優れるポリオレフィンであり、以下に示す構造と性状を有する。

本発明の分岐状ポリオレフィンの主鎖および側鎖は、①エチレン、炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類の少なくとも一種以上の単量体の重合体からなる主鎖と、プロピレン単独重合体またはプロピレンとエチレン、炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類の少なくとも一種以上の単量体との共重合体からなる側鎖、または、②炭素数2ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類の少なくとも一種以上の単量体の重合体からなる主鎖と、プロピレンとエチレン、炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類の少なくとも一種以上の単量体との共重合体からなる側鎖からなる。

この主鎖および側鎖の構成単量体である α -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを、環状オレフィンとしては、例えばシクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、1-メチルノルボルネン、5-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、5,5,6-トリメチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5-フェニルノルボルネンなどを、スチレン類としては、例えばスチレン、p-メチルスチレン、

m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン、4-ビニルビフェニル、3-ビニルビフェニル、2-ビニルビフェニル、などのビニルビフェニル類などを挙げるができる。

本発明においては、上記オレフィン類は、上記の①または②の条件に合致するように一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。二種以上のオレフィンを用いる場合、上記オレフィン類を任意に組み合わせることができる。

側鎖においては、プロピレン含有量が50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、70モル%以上であることがさらに好ましい。プロピレン含有量が前記範囲内では十分な機械物性が得られる。また、側鎖の一次構造については特に制限はなく、直鎖状あるいは長鎖分岐を持つ分岐状など、いずれの構造でもよい。

立体規則性については、主鎖においては、エチレンを除く単量体ではアタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックのいずれの構造でもよく、したがって、非晶性、結晶性のいずれの構造でもよい。側鎖においては、そのプロピレン連結部の立体規則性を示すアイソタクチックトリアッド分率 [mm] が80%以上であることが必要である。80%より低いと機械的強度が低下してしまい、好ましくない。機械的強度の面から、85%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。

本発明で用いられるアイソタクチックトリアッド分率 [mm] とは、「高分子ハンドブック、日本分析化学会高分子分析研究懇談会編」に記載されている¹³C核磁気共鳴スペクトルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のトリアッド単位での、アイソタクチック分率を意味する。また、本¹³C核磁気共鳴スペクトルの測定におけるピークの帰属決定法は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等の“Macromolecules, 8, 687 (1975)”で提案された帰属に従った。

本発明の分岐状ポリオレフィンの重量平均分子量 M_w は、5,000ないし1,000,000であることが好ましく、10,000以上がより好ましく、15,000以上がより好ましく、20,000以上が特に好ましい。重量平均分子量が5,000より低いと機械的強度が低下してしまい、好ましくない。

本発明の分岐状ポリオレフィンの分子量分布については、特に制限はなく、通常、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が、1.5~30の範囲であり、好ましくは1.5~15、より好ましくは1.5~10、さらに好ましくは1.5~5、特に好ましくは1.5~4.5の範囲である。この比が前記範囲内では十分な機械的強度が得られる。

分岐状ポリオレフィンの側鎖は、通常、炭素数100~40,000または側鎖の原料となるマクロモノマーの重量平均分子量が2,000~500,000の鎖長である。

分岐数としては、通常、0.001~10個/1,000炭素原子の分岐を有する。

なお、上記重量平均分子量は、本願の第1の発明で説明したゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した。測定装置、測定条件についても、第1の発明で説明したものと同様である。

また、本発明の分岐状ポリオレフィンの熔融張力 MS （分岐）が、共重合組成とメルトインデックス MI とを同一とした直鎖状ポリオレフィンの熔融張力 MS （直鎖）よりも大きいことが好ましい。つまり、

$$MS(\text{分岐}) > MS(\text{直鎖})$$

である。この関係が上記範囲内では十分な熔融加工性が得られる。熔融加工性の面から、より好ましくは、

$$MS(\text{分岐}) \geq 1.03 MS(\text{直鎖})$$

さらに好ましくは、

$$MS(\text{分岐}) \geq 1.05 MS(\text{直鎖})$$

特に好ましくは、

$$MS(\text{分岐}) \geq 1.07 MS(\text{直鎖})$$

さらに好ましくは、

$$MS \text{ (分岐)} \geq 1.09 MS \text{ (直鎖)}$$

である。

ここで、直鎖状ポリオレフィンとは、チタン化合物と有機アルミニウム化合物を必須成分として製造されるポリオレフィン全般、例えば、塩化マグネシウムに担持した四塩化チタンを主触媒とし有機アルミニウムを助触媒として製造されるポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体などを指し、および、炭素数50以上の側鎖を含まないポリオレフィン全般を指す。また、MS (分岐) とMS (直鎖) の比較は、直鎖状ポリオレフィンの共重合組成とメルトインデックスMIが分岐状ポリオレフィンの共重合組成とメルトインデックスMIの±5%以内となるように調整して比較した。

さらに、本発明の分岐状ポリオレフィンの温度230℃において測定した熔融張力MS (g) と、メルトインデックスMI (g/10分) とが、式

$$\log MS \geq -0.907 \times \log MI + 0.375 \quad \cdots (1)$$

の関係を満たし、かつプロピレン含有量が60ないし99.9モル%の範囲にあることが好ましい。

$\log MS$ が $-0.907 \times \log MI + 0.375$ の値より小さい場合は、熔融加工性に劣り好ましくない。熔融加工性の面から、より好ましくは、

$$\log MS \geq -0.907 \times \log MI + 0.450$$

さらに好ましくは、

$$\log MS \geq -0.907 \times \log MI + 0.50$$

特に好ましくは、

$$\log MS \geq -0.907 \times \log MI + 0.60$$

である。

上記メルトインデックスMIおよび熔融張力MSは、本願の第1の発明で説明した方法および条件で測定した。

本発明の分岐状ポリオレフィンの具体例としては、主鎖の構造により、下記の構造を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

(1) エチレン系

① 主鎖ポリエチレンに対して、分岐としてアイソタクチックポリプロピレンまたはプロピレンとエチレン若しくは炭素数4ないし20の α -オレフィンとの共重合体を有する分岐ポリエチレン。

② 主鎖ポリエチレンに対して、分岐としてプロピレンと環状オレフィンまたはスチレン類との共重合体を有する分岐ポリエチレン。

③ 主鎖がエチレンと炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンまたはスチレン類との共重合ポリエチレンであり、分岐としてアイソタクチックポリプロピレンまたはプロピレンとエチレン若しくは炭素数4ないし20の α -オレフィンとの共重合体を有する分岐ポリエチレン。

④ 主鎖がエチレンと炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンまたはスチレン類との共重合ポリエチレンであり、分岐としてプロピレンと環状オレフィンまたはスチレン類との共重合体を有する分岐ポリエチレン。

上記の分岐ポリエチレンは結晶性または非結晶性であり、結晶性の場合、通常60～135℃に融点を持つ。また、主鎖のエチレン含有量は50%を超える。

(2) プロピレン系

① 主鎖ポリプロピレンに対して、分岐としてアイソタクチックポリプロピレンを有する分岐ポリプロピレン。ただし、主鎖の立体規則性はアタクチックまたはシンジオタクチック構造である。

② 主鎖ポリプロピレンに対して、分岐としてプロピレンとエチレンまたは炭素数4ないし20の α -オレフィンとの共重合体を有する分岐ポリプロピレン。ただし、主鎖の立体規則性はアタクチック、シンジオタクチックまたはアイソタクチック構造である。

③ 主鎖ポリプロピレンに対して、分岐としてプロピレンと環状オレフィンまたはスチレン類との共重合体を有する分岐ポリプロピレン。ただし、主鎖の立体規則性はアタクチック、シンジオタクチックまたはアイソタクチック構造である。

④ 主鎖がプロピレンとエチレン、炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンまたはスチレン類との共重合ポリプロピレンであり、分岐としてア

イソタクチックポリプロピレンまたはプロピレンとエチレン若しくは炭素数4ないし20の α -オレフィンとの共重合体を有する分岐ポリプロピレン。ただし、主鎖の立体規則性はアタクチック、シンジオタクチックまたはアイソタクチック構造である。

⑤ 主鎖がプロピレンとエチレン、炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンまたはスチレン類との共重合ポリプロピレンであり、分岐としてプロピレンと環状オレフィンまたはスチレン類との共重合体を有する分岐ポリプロピレン。ただし、主鎖の立体規則性はアタクチック、シンジオタクチックまたはアイソタクチック構造である。

上記の分岐ポリプロピレンは結晶性または非結晶性であり、結晶性の場合、通常、60～163℃に融点を持つ。また、主鎖のプロピレン含有量は50%を超える。

(3) 高級 α -オレフィン系

① 主鎖が炭素数4ないし20の α -オレフィンのポリマーであり、分岐としてアイソタクチックポリプロピレンまたはプロピレンとエチレン若しくは炭素数4ないし20の α -オレフィンとの共重合体を有する分岐ポリオレフィン。

② 主鎖が炭素数4ないし20の α -オレフィンのポリマーであり、分岐としてプロピレンと環状オレフィンまたはスチレン類との共重合体を有する分岐ポリオレフィン。

③ 主鎖が炭素数4ないし20の α -オレフィンと該オレフィンを除く炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンまたはスチレン類との共重合ポリオレフィンであり、分岐としてアイソタクチックポリプロピレンまたはプロピレンとエチレン若しくは炭素数4ないし20の α -オレフィンとの共重合体を有する分岐ポリオレフィン。

④ 主鎖が炭素数4ないし20の α -オレフィンと該オレフィンを除く炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンまたはスチレン類との共重合ポリオレフィンであり、分岐としてプロピレンと環状オレフィンまたはスチレン類との共重合体を有する分岐ポリオレフィン。

上記の分岐ポリオレフィンには結晶性または非結晶性である。主鎖の立体規則性はアタクチック、シンジオタクチックまたはアイソタクチック構造である。また、主鎖の高級 α -オレフィン含有量は50%を超える。

(4) 環状オレフィン系

① 主鎖ポリ環状オレフィンに対して、分岐としてアイソタクチックポリプロピレンまたはプロピレンとエチレン若しくは炭素数4ないし20の α -オレフィンとの共重合体を有する分岐ポリ環状オレフィン。

② 主鎖ポリ環状オレフィンに対して、分岐としてプロピレンと環状オレフィンまたはスチレン類との共重合体を有する分岐ポリ環状オレフィン。

③ 主鎖が環状オレフィンと炭素数2ないし20の α -オレフィンまたはスチレン類との共重合ポリ環状オレフィンであり、分岐としてアイソタクチックポリプロピレンまたはプロピレンとエチレン若しくは炭素数4ないし20の α -オレフィンとの共重合体を有する分岐ポリ環状オレフィン。

④ 主鎖が環状オレフィンと炭素数2ないし20の α -オレフィンまたはスチレン類との共重合ポリ環状オレフィンであり、分岐としてプロピレンと環状オレフィンまたはスチレン類との共重合体を有する分岐ポリ環状オレフィン。

上記の分岐ポリ環状オレフィンには結晶性または非結晶性である。主鎖の立体規則性はアタクチック、シンジオタクチックまたはアイソタクチック構造である。また、主鎖の環状オレフィン含有量は50%を超える。

(5) スチレン系

① 主鎖ポリスチレンに対して、分岐としてアイソタクチックポリプロピレンまたはプロピレンとエチレン若しくは炭素数4ないし20の α -オレフィンとの共重合体を有する分岐ポリスチレン。

② 主鎖ポリスチレンに対して、分岐としてプロピレンと環状オレフィンまたはスチレン類との共重合体を有する分岐ポリスチレン。

③ 主鎖がスチレンと炭素数2ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンまたはスチレンを除くスチレン類との共重合ポリスチレンであり、分岐としてアイソタクチックポリプロピレンまたはプロピレンとエチレン若しくは炭素数4な

いし20の α -オレフィンとの共重合体を有する分岐ポリスチレン。

④ 主鎖がスチレンと炭素数2ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンまたはスチレンを除くスチレン類との共重合ポリエチレンであり、分岐としてプロピレンと環状オレフィンまたはスチレン類との共重合体を有する分岐ポリスチレン。

上記の分岐ポリスチレンは結晶性または非結晶性である。主鎖の立体規則性はアタクチック、シンジオタクチックまたはアイソタクチック構造である。また、主鎖のスチレン含有量は50%を超える。

本発明の分岐状ポリオレフィンの製造方法については、前記要件を満たす分岐状ポリオレフィンが得られる方法であればよく、例えばオレフィン重合用触媒の存在下にプロピレン、または、プロピレンとエチレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類の少なくとも一種以上を重合させることにより得られる末端ビニル型プロピレン系マクロモノマーと、プロピレン、または、プロピレンとエチレン、炭素数4～20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類の少なくとも一種以上とを、オレフィン重合用触媒の存在下に重合させることにより、所望の分岐状ポリオレフィンを効率よく製造することができる。

この際、プロピレン系マクロモノマー製造用触媒およびプロピレン系マクロモノマー共重合用触媒としては、様々なものを用いることができるが、本願の第1の発明で説明したメタロセン系触媒が好ましく用いられる。プロピレン系マクロモノマー製造用触媒の代表的なもの、およびプロピレン系マクロモノマー共重合用触媒の代表的なものについても、本願の第1の発明で説明したものと同様であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

重合方法、重合条件については特に制限はなく、本願の第1の発明で説明した範囲から適宜選択して行うことができる。

尚、本発明においては、単一の反応器を用いて連続的にマクロモノマーと分岐状ポリオレフィンを製造することができる。また、マクロモノマーのみを製造し、それを分岐状ポリオレフィンの製造時に添加してもよく、また、単段の重合にお

いて、マクロモノマーと分岐状ポリオレフィンと同時に製造することもできる。この際、分岐状ポリオレフィンを製造するための触媒と、マクロモノマー製造に用いる触媒とは、同一でも異なってもよい。

次に本願の第3の発明である分岐状ポリオレフィンについて説明する。

本発明の分岐状ポリオレフィンは、炭素数2～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれる一種以上からなる主鎖（プロピレンの単独重合鎖を除く）、並びにエチレンと炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれる一種以上との共重合部をグラフト鎖として有し、分子量分布が狭い上、溶融流動の非ニュートン性や溶融張力の制御が可能であつて、物性と加工性のバランスに優れる長鎖分岐型のポリオレフィンであり、以下に示す性状を有する。

まず、分岐状ポリオレフィンにおけるプロピレン含有量が60～99.9重量%の範囲にあることが必要である。プロピレン含有量が60重量%よりも少ない場合には、耐熱性が損なわれたり、相溶性に問題を生ずる。プロピレン含有量が99.9重量%を超える場合には、相溶化に寄与する成分が減少するため、相溶化性能が低下する。プロピレン含有量は、上記相溶性、耐熱性の面から、好ましくは65～99.5重量%、より好ましくは70～99重量%の範囲である。

次に、温度230℃において測定した荷重5.0kgでのメルトインデックス MI_5 (g/10分) と荷重2.16kgでのメルトインデックス $MI_{2.16}$ (g/10分) との比 $MI_5/MI_{2.16}$ と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法で測定した重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n とが、式

$$MI_5/MI_{2.16} \geq 0.240 \times M_w/M_n + 3.10 \quad (I)$$

の関係を満たすことが必要である。

$MI_5/MI_{2.16}$ が“ $0.240 \times M_w/M_n + 3.10$ ”の値より小さい場合には、溶融加工性に劣り、本発明の目的が達せられない。溶融加工性の面から、好ましくは

$$MI_5/MI_{2.16} \geq 0.240 \times M_w/M_n + 3.50$$

より好ましくは

$$MI_{5}/MI_{2.16} \geq 0.240 \times Mw/Mn + 3.86$$

である。

なお、上記Mw/Mnの測定に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法の測定装置、測定条件は、本願の第1の発明で説明したものと同様である。

また、温度230℃において測定した熔融張力MS（g）と、温度230℃において測定した荷重2.16kgでのメルトインデックスMI（g/10分）（上記MI_{2.16}と同じ）とが、式

$$\log MS > -0.907 \times \log MI + 0.375 \quad (II)$$

の関係を満たすことが必要である。

$\log MS$ が“ $-0.907 \times \log MI + 0.375$ ”以下の場合には、熔融加工性に劣り、本発明の目的が達せられない。熔融加工性の面から、好ましくは

$$\log MS > -0.907 \times \log MI + 0.40$$

より好ましくは

$$\log MS > -0.907 \times \log MI + 0.45$$

特に好ましくは

$$\log MS > -0.907 \times \log MI + 0.50$$

である。

さらに、温度135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.1～15.0デシリットル/gの範囲にあることが必要である。この極限粘度 $[\eta]$ が0.1dl/g未満では熔融加工性に劣るとともに機械的強度が不十分であり、また15.0デシリットル/gを超えると熔融粘度が高く、熔融加工性が低下する。熔融加工性及び機械的強度のバランスなどの面から、この極限粘度 $[\eta]$ としては、0.4～10.0デシリットル/gが好ましく、特に0.6～6.0デシリットル/gの範囲が好ましい。

なお、前記メルトインデックスMIおよび熔融張力MSは、本願の第1の発明で説明した方法および条件で測定した。

さらにまた、本発明の分岐状ポリオレフィン、前記重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が1.5～4.0の範囲にあるものが好ましい。 M_w/M_n が4.0を超えるものは分子量分布が広すぎ、十分に満足しうる物性のものが得られにくい。また、 M_w/M_n が1.5未満のものは実質上製造することが困難である。物性の面から、より好ましい M_w/M_n は1.5～3.5の範囲である。

また、本発明の分岐状ポリオレフィン、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれる一種以上との共重合部をグラフト鎖として有するものであるが、この共重合部の含有量は3.0重量%以上であるのが好ましい。この含有量が3.0重量%未満では物性と熔融加工性のバランスに優れるものが得られにくい上、プロピレン単独重合体とプロピレン系ブロック共重合体又はプロピレン系ランダム共重合体との相溶化剤としての性能が充分に発揮されない。また、この含有量があまり多すぎるとポリプロピレン系樹脂本来の物性が損なわれるおそれがある。物性、熔融加工性及び該相溶化剤としての性能などを考慮すると、この共重合部のより好ましい含有量は3.5～50重量%の範囲であり、特に4.0～30重量%の範囲が好ましい。

なお、前記エチレンと炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれる一種以上との共重合部の含有量は、後述する方法に準じて求めることができる。

本発明の分岐状ポリオレフィンにおいては、この共重合体中のコモノマー単位の含有量は、通常1.0～50重量%、好ましくは2.0～30重量%の範囲である。

さらに、本発明の分岐状ポリオレフィンは、低分子量成分やアタクチック部の少ないものが好ましい。例えば、ジエチルエーテルに可溶な成分の含有量が2重量%以下であるものが好ましく、特に1重量%以下が好ましい。なお、このジエチルエーテルに可溶な成分の含有量は、下記の方法により測定した値である。

すなわち、ソックスレー抽出器に粉末状の共重合体約3gを入れ、ジエチルエーテル160ミリリットルにより6時間抽出を行った。その後、抽出溶媒をロータリーエバポレーターにて留去し、さらに真空乾燥によりジエチルエーテルに可

溶な成分を回収し、重量を測定した。

本発明の分岐状ポリオレフィンの主鎖は、エチレンを始め、炭素数3～20の α -オレフィン、例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1など、環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘブテン、ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセンなど、スチレンから選ばれる一種が単独で重合されるか又は二種以上が共重合されている。但し、プロピレンを単独で重合する場合は除かれる。

また、本発明の分岐状ポリオレフィンのグラフト鎖においては、コモノマーとして上記と同様の炭素数3～20の α -オレフィン、上記と同様の環状オレフィン及びスチレンから選ばれる一種又は二種以上とエチレンとの組み合わせが用いられる。

本発明の長鎖分岐型ポリオレフィンの製造方法については、前記要件を満たす分岐状ポリオレフィンが得られる方法であればよく、特に制限はないが、例えばプロピレンとエチレンとを、オレフィン重合用触媒の存在下に反応させることにより得られる反応性マクロモノマーと、プロピレン/エチレンとを、オレフィン重合用触媒の存在下で重合させることにより、所望の分岐状ポリオレフィンを効率よく製造することができる。

この際、プロピレン系マクロモノマー製造用触媒およびプロピレン系マクロモノマー共重合用触媒としては、様々なものを用いることができるが、本願の第1の発明で説明したメタロセン系触媒が好ましく用いられる。プロピレン系マクロモノマー製造用触媒の代表的なもの、およびプロピレン系マクロモノマー共重合用触媒の代表的なものについても、本願の第1の発明で説明したものと同様であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

重合方法、重合条件については特に制限はなく、本願の第1の発明で説明した範囲から適宜選択して行うことができる。

このようにして得られた本発明のプロピレン系共重合体は、従来のプロピレン

系重合体に匹敵する又はそれ以上の物性を有するとともに、十分な熔融張力、熔融粘弾性、熔融流動性などを有し、熔融加工特性に優れ、特に大型ブロー成形や押出し発泡成形、シート成形などに好適に用いることができる。

また、グラフト鎖として、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれる一種以上との共重合部を有しているために、プロピレン単独重合体とプロピレン系ランダム共重合体又はブロック共重合体（プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4以上の α -オレフィンとのランダム共重合体、ブロック共重合体）との相溶化剤として好適である。

実施例

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各実施例で得られたオレフィン系重合体の物性評価は、予め酸化防止剤としてイルガノックス1010とBHTとの重量比1：1の混合物を4000重量ppm添加したものについて、下記の方法に従い、行った。

(1) メルトインデックス (MI_5 、 $MI_{2.16}$)

ASTM D1238に準拠して、温度230℃で、荷重5.0kgでの MI_5 及び荷重2.16kgでの $MI_{2.16}$ を測定した。

(2) 熔融張力 (MS)

明細書本文に記載した方法に従って測定した。

(3) 極限粘度 ($[\eta]$)

テトラリン溶媒中、温度135℃において測定した。

(4) 融点 (T_m)

パーキン・エルマー社製示差走査型熱量計「DSC-7」を用い、下記の方法により測定した値である。すなわち、190℃で熱プレスして得られたシートを試料として用い、上記DSC-7により、200℃で5分間熔融したのち、10℃/分の速度で20℃まで降温し、5分間保持後、10℃/分の速度にて昇温し、この過程でみられる吸熱ピークより融点 T_m を求める。

(5) 重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n)

明細書本文に記載した方法 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法) に従って測定した。

(6) 立体規則性 [mm]

明細書本文に記載した方法に従って測定した。

(7) プロピレン含有量

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、メチル基とメチレン基の比により算出した。

(8) 末端ビニル基

熱プレスにより作成したフィルムを用いて IR スペクトルの 907 cm^{-1} での吸収の有無により存在を確認した。

以下の実施例 1～6、比較例 1～3 は、本願の第 1 の発明に対応する実施例である。

実施例 1

(1) エチレン/プロピレン共重合マクロモノマーの製造

攪拌装置付き 1.6 リットルステンレス製耐圧オートクレーブに、窒素気流下脱水トルエン 600 ミリリットル及びメチルアルミノキサンの 1.45 モル/リットルトルエン溶液 (東ソー・アクゾ社製) をアルミニウム原子換算で 6 ミリモル投入した。温度を 20°C に制御しながら、500 rpm で攪拌を開始し、プロピレンをゲージ圧 $7.0\text{ kg/cm}^2\text{G}$ で飽和するまで供給した。その後、引き続きエチレンを、分圧で 2.0 kg/cm^2 の圧力で飽和するまで供給した。さらにバランスラインを通して、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムジクロリド ($\text{Cp}^*_2\text{HfCl}_2$) 20 マイクロモルを含むトルエン溶液 20 ミリリットルをオートクレーブ内に注入し、 20°C にて共重合を開始した。この際、エチレンの供給は、全圧が一定となるように 10 分間連続的に導入した。

反応終了後、未反応モノマーを脱圧によりオートクレーブ系外へ逃がし、さらに窒素パージにより完全に除去したのち、少量のメタノールで触媒成分を失活させた。

回収したエチレン/プロピレン共重合マクロモノマーを含む反応混合物は、希

塩酸／メタノール／水で脱灰した。さらに、イオン交換水で5回洗浄したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、蒸発乾固により、エチレン／プロピレン共重合マクロモノマーを回収したところ、収量は59.5 gであった。

(2) プロピレンとエチレン／プロピレン共重合マクロモノマーとの共重合

上記(1)で得られたマクロモノマーをトルエンに溶解し、室温可溶部分のみを分別した。可溶部分の割合は76重量%であった。この可溶部分のトルエン溶液を、窒素バブリングにより、さらに脱水、脱酸素処理を施した。

攪拌装置付き0.5リットルステンレス製耐圧オートクレーブに、窒素気流下脱水トルエン200ミリリットル、メチルアルミノキサンの1.45モル／リットル・トルエン溶液(東ソー・アクゾ社製)をアルミニウム原子換算で6ミリモル投入したのち、上記共重合マクロモノマー16gのトルエン溶液を投入し、25℃で攪拌しながら10分間放置した。

これに、 $\text{rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニル-インデン)} \text{ジルコニウムジクロリド}$ ($\text{rac-Me}_2\text{Si}\{2\text{-Me-4-Ph-Ind}\}_2\text{ZrCl}_2$) 2マイクロモルを含むトルエン溶液0.5ミリリットルを投じたのち、25℃にてプロピレンをゲージ圧1.0 kg/cm² Gで連続的に60分間供給し、プロピレン系共重合体を得た。

反応終了後、脱圧、窒素パージにより未反応プロピレンを除去したのち、空气中に開放して攪拌を行うことにより、触媒の失活を行った。反応混合物のトルエン溶液に、さらにトルエン300ミリリットルを投入し、30℃で2時間攪拌したのち、ろ過によりプロピレン系共重合体を回収し、同様の操作を3回実施した。風乾後、80℃で真空乾燥を行ったところ、収量は58.7 gであった。

このプロピレン系共重合体の物性の評価結果を第1表に示す。

また、共重合体中のエチレン／プロピレン共重合マクロモノマーの含有量は下記の方法により求めた。

¹H-NMR測定により得られるメチル炭素／メチレン炭素の比から、上記(1)で製造したエチレン／プロピレン共重合マクロモノマー、及び上記(2)で得られたプロピレン系共重合体のエチレン／プロピレン組成をそれぞれ算出し、

上記(2)で得られたプロピレン系共重合体中のエチレン／プロピレン共重合マクロモノマーの含有量を求めた。その結果を第1表に示す。

実施例2

(1) エチレン／プロピレン共重合マクロモノマーの製造

実施例1-(1)において、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムジクロリドの仕込み量を5マイクロモルに変え、かつ重合時間を30分とした以外は、実施例1-(1)と同様にして実施し、マクロモノマー103gを得た。また、このマクロモノマーの室温でのトルエン可溶部分の割合は67.7重量%であった。

(2) プロピレンとエチレン／プロピレン共重合マクロモノマーとの共重合

上記(1)で調製したトルエン可溶のマクロモノマー8gを用い、かつ重合時間を4時間とした以外は、実施例1-(2)と同様にして共重合を実施し、プロピレン系共重合体44.3gを得た。このものについて、実施例1と同様にして評価した。その結果を第1表に示す。

実施例3

実施例2-(2)において、トリイソブチルアルミニウム0.25ミリモルを新たに用い、かつメチルアルミノキサンを2.5ミリモル、*rac*-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロリドを0.2マイクロモル、重合温度を70℃、プロピレン圧を7.0kg/cm²G及び重合時間を60分間とした以外は、実施例2-(2)と同様にして重合を実施し、プロピレン系共重合体82.3gを得た。このものについて、実施例1と同様にして評価した。結果を第1表に示す。

比較例1

市販の出光石油化学(株)製のプロピレン系重合体「出光ポリプロE-185G」について、物性の評価を行った。その結果を第1表に示す。

第 1 表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
分子量	Mw	203,000	309,000	203,000	406,000
	Mw/Mn	2.2	2.0	2.5	6.3
極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)		1.94	2.65	1.74	3.15
溶融張力MS (g)	実測値	4.3	14.3	5.1	5.4
	計算値 ¹⁾	1.71	4.59	1.21	7.94
MI ₅ (g/10分)		4.80	0.52	4.75	1.49
MI _{2.16} (g/10分)		0.87	0.02	0.93	0.38
MI ₅ /MI _{2.16}	実測値	5.52	26.00	5.15	3.92
	計算値 ²⁾	3.63	3.58	4.34	4.61
融点T _m (°C)		152	157	154	161
マクロマー含有量 (重量%)		4.5	3.5	4.0	—
エチレン単位含有量 (重量%)		2.7	2.4	2.7	—

注1) $\log MS = 3.17 \times \log [\eta] - 0.68$ より算出

2) $MI_5/MI_{2.16} \geq 0.240 \times Mw/Mn + 3.1$ より算出

比較例 2

ポリプロピレン ($[\eta] = 0.82 \text{ dl/g}$) とエチレンプロピレンランダム共重合体 (エチレン含有量 29 重量%、 $[\eta] = 3.65 \text{ dl/g}$) とを、プラストミルにて第 2 表に示す組成で、200°C、回転数 100 rpm の条件で 5 分間溶融混練した。得られた混練物を、230°C の条件でプレス成形して、厚み 2 mm のシートを作成した。このシートより試験片を切出して、物性評価を行った。ま

た、透過型顕微鏡により、相分離構造を観察した。その結果を第2表に示す。

実施例4

ポリプロピレン ($[\eta] = 0.82 \text{ dl/g}$) とエチレンプロピレンランダム共重合体 (エチレン含有量29重量%、 $[\eta] = 3.65 \text{ dl/g}$) と、実施例3で得たプロピレン系共重合体とを、プラストミルにて第2表に示す組成で、200℃、回転数100rpmの条件で5分間熔融混練した。得られた混練物を用いて比較例2と同様にして試験片を作成し、物性評価を行い、また、透過型顕微鏡により、相分離構造を観察した。その結果を第2表に示す。

第2表から明らかなように、実施例4の試験片は、比較例2のものに比べて、エチレンプロピレン共重合体相の平均粒径が小さくなっていることから相溶性が向上している。またその結果、アイゾット衝撃強度も向上している。

第2表

	比較例 2	実施例 4
ポリプロピレン量 (重量部)	84	76
エチレンプロピレン共重合体量 (重量部)	16	14
プロピレン系共重合体	—	実施例3の共重合体使用
プロピレン系共重合体量 (重量部)	0	10
アイゾット衝撃強度 (ノッチ付き、23℃) (KJ/m^2)	5.6	6.4
エチレンプロピレン共重合体相の平均粒径 (μm)	4.1	1.4

実施例 5

攪拌装置付き 1.6 リットルステンレス製耐圧オートクレーブに、窒素気流下に脱水トルエン 400 ミリリットル、メチルアルミノキサン（東ソー・アクゾ社製トルエン溶液）をアルミニウム原子換算で 5 ミリモル投入したのち、500 rpm で攪拌を開始し、90℃まで昇温し、5 分間攪拌し続けた。

これに、*rac*-ジメチルシリレンビス-（2-メチル-4-フェニル-インデン）ジルコニウムジクロリド（*rac*-Me₂Si〔2-Me-4-Ph-Ind〕₂ZrCl₂）のトルエン溶液を 2 マイクロモル投入したのち、プロピレンをゲージ圧 2.0 kg/cm²G で連続的に供給し、90℃で 30 分間重合を行った（第一段目の反応）。その後、重合温度を 60℃まで低下させ、同時にプロピレンをゲージ圧 7.0 kg/cm²G で連続的に供給し、60℃で 30 分間重合を行った（第二段目の反応）。

反応終了後、未反応プロピレンを脱圧により除去し、少量のメタノールで触媒の失活を行ったのち、ろ過によりプロピレン単独重合体を回収し、風乾、真空乾燥したところ、117 g の収量を得た。このプロピレン単独重合体の物性の評価結果を第 1 表に示す。

実施例 6

実施例 1 において、第一段目の反応を、プロピレン圧 1.0 kg/cm²G、重合温度 85℃、重合時間 45 分間の条件で行い、かつ第二段目の反応を、プロピレン圧 3.0 kg/cm²G、重合温度 55℃、重合時間 30 分間の条件で行った以外は、実施例 1 と同様にしてプロピレン単独重合体 84.0 g を得た。このプロピレン単独重合体の物性の評価結果を第 1 表に示す。

比較例 3

市販の出光石油化学（株）製のプロピレン系重合体「出光ポリプロ E-185 G」について、物性の評価を行った。その結果を第 3（1）表に示す。

第 3 表

			実施例 5	実施例 6	比較例 3
分子量	Mw		189,000	173,000	406,000
	Mw/Mn		3.9	3.8	6.3
極限粘度 [η] (dl/g)			1.75	1.62	3.15
溶融張力MS	実測値		2.8	1.9	5.4
	計算値 ¹⁾		1.23	0.96	7.94
メルトインデックス	MI ₅		9.84	54.9	1.49
	MI _{2.16}		1.65	8.81	0.38
	MI ₅ /MI _{2.16}	実測値	5.96	6.23	3.92
		計算値 ²⁾	4.04	4.01	4.61
融点 T _m (°C)			149	157	161

注 1) $\log MS = 3.17 \times \log [\eta] - 0.68$ より算出

2) $MI_5 / MI_{2.16} = 0.240 \times Mw / Mn + 3.1$ より算出

以下の実施例 7～9、比較例 4、5 は、本願の第 2 の発明に対応する実施例である。

実施例 7

(1) メチルアルミノキサン担持シリカの調製

アルベマール社製のメチルアルミノキサントルエン溶液 (1.45 モル/リットル) からトルエンを留去し、さらに 45℃ にて 4 時間減圧処理をした。これに脱水トルエンをトルエン留去前の容量になるまで加え、攪拌して溶解した。一昼夜静置し、メチルアルミノキサンが完全に溶解した上澄み部分を調製に使用した。

200℃にて4時間減圧下焼成したシリカ〔富士シリシア化学(株)製CARI ACT P-10〕4.67gを200ミリリットルの乾燥トルエンに分散し、上記の処理をしたメチルアルミノキサントルエン溶液30ミリリットルを0℃にて60分間攪拌しながら滴下した。滴下終了後、60分間攪拌を続け、さらに200℃にて30分間、80℃にて120分間攪拌した。その後、乾燥トルエン100ミリリットルを用い、60℃での2回のデカンテーションにより固体成分を洗浄した。さらに、乾燥ヘキサン100ミリリットルを用いて同様に1回洗浄した。これを乾燥ヘキサンで全容量が230ミリリットルとし、メチルアルミノキンを担持したシリカを得た。

(2) プロピレン/1-オクテン共重合体の製造

攪拌装置付きステンレス製耐圧オートクレーブを乾燥、窒素置換した後、窒素気流下に脱水ヘプタン400ミリリットル、1-オクテン2ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムヘプタン溶液0.5ミリリットル(アルミニウム原子換算0.5ミリモル)を加え、500rpmで攪拌を開始し、80℃まで昇温した後、プロピレンを圧力2.0kg/cm²Gにて連続的に供給した。

別に、(1)にて調製したメチルアルミノキサン担持シリカをアルミニウム原子換算で0.8ミリモル含むヘプタンスラリー15ミリリットルと、*rac*-ジメチルシリレンビス-(2-メチル-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロリド(*rac*-Me₂Si[2-Me-4-Ph-Ind]₂)のヘプタン溶液1.0ミリリットル(5マイクロモル相当)を加え、室温にて10分間接触させた。この触媒混合物を、バランスラインを介してオートクレーブへ加え重合を開始した。60分間重合を行った後、未反応プロピレンを脱圧により除去した。ここで、共重合体を15ミリリットルのヘプタン溶液として採取し、共重合体Iとした。

次に、プロピレンをゲージ圧7.5kg/cm²Gで連続的に供給し、70℃にて、さらに、2時間重合を行った。重合終了後、未反応プロピレンを脱圧により除去した。反応混合物を大量のメタノールへ投入し、ろ過、乾燥によりプロピレン/1-オクテン共重合体61.5gを回収し、共重合体IIとした。

(3) プロピレン／1-オクテン共重合体の評価

共重合体 I の評価結果を第 4 表に示し、共重合体 II の評価結果を第 5 表に示す。

実施例 8

(1) プロピレン／エチレン共重合体の製造

攪拌装置付きステンレス製耐圧オートクレーブを乾燥、窒素置換した後、窒素気流下に脱水ヘプタン 400 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムヘプタン溶液 0.5 ミリリットル（アルミニウム原子換算 0.5 ミリモル）を加え、500 rpm で攪拌を開始し、80℃まで昇温した後、エチレンを 0.15 リットル／分、プロピレンを 2.9 リットル／分の流量にて供給し、全圧をゲージ圧 2.0 kg/cm²G とした。

別に、実施例 7 にて調製したメチルアルミノキサン担持シリカをアルミニウム原子換算で 0.8 ミリモル含むヘプタンスラリー 15 ミリリットルと、*rac*-ジメチルシリレンビス-(2-メチル-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロリド (*rac*-Me₂Si[2-Me-4-Ph-Ind]₂ZrCl₂) のヘプタン溶液 1.0 ミリリットル（5 マイクロモル相当）を加え、室温にて 10 分間接触させた。この触媒混合物を、バランスラインを介してオートクレーブへ加え重合を開始した。60 分間重合を行った後、未反応エチレンおよびプロピレンを脱圧により除去した。ここで、共重合体を 15 ミリリットルのヘプタン溶液として採取し、共重合体 III とした。

次に、エチレンを 0.15 リットル／分、プロピレンを 3.06 リットル／分の流量にて供給し、全圧をゲージ圧 7.5 kg/cm²G とし、55℃にて、さらに、2 時間重合を行った。重合終了後、未反応エチレンおよびプロピレンを脱圧により除去した。反応混合物を大量のメタノールへ投入し、ろ過、乾燥によりプロピレン／エチレン共重合体 97 g を回収し、共重合体 IV とした。

(2) プロピレン／エチレン共重合体の評価

共重合体 III の評価結果を第 4 表に示し、共重合体 IV の評価結果を第 5 表に示す。

実施例 9

(1) プロピレン/エチレン共重合体の製造

実施例 8 と同様の操作を行い共重合体 I I I を得た。

次に、水素を $1.0 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ 導入し、さらにエチレンを分圧 $6.5 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ にて連続的に供給し、 60°C にて、さらに、1 時間重合を行った。重合終了後、未反応エチレンを脱圧により除去した。反応混合物を大量のメタノールへ投入し、ろ過、乾燥によりプロピレン/エチレン共重合体 1.64 g を回収し、共重合体 V とした。

(2) プロピレン/エチレン共重合体の評価

共重合体 V の評価結果を第 5 表に示す。

比較例 4

(1) 固体触媒成分の調製

500 ミリリットル攪拌機付き反応器を窒素ガスで十分に置換した後、マグネシウムジエトキシド 30 g 、精製ヘプタン 150 ミリリットル 、四塩化ケイ素 4.5 ミリリットル 、フタル酸ジ-n-ブチル 5.4 ミリリットル を加え、攪拌を開始した。系内を 90°C に保ちながら、四塩化チタン 144 ミリリットル を加え、さらに、 110°C にて 2 時間攪拌を行った後、固体成分を分離して 80°C の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン 228 ミリリットル を加え、 110°C にて 2 時間攪拌を行った後、固体成分を分離して 80°C の精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

(2) 前処理

500 ミリリットル攪拌機付き反応器を窒素ガスで十分に置換した後、精製ヘプタン 230 ミリリットル 、(1) で調製した固体触媒成分 25 g 、固体触媒成分中のチタン原子に対してトリエチルアルミニウムを 1.0 モル/モル 、ジシクロペンチルジメトキシシランを 1.8 モル/モル の比率で加えた。次に、プロピレンを分圧 $0.3 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ まで導入し、 25°C にて 4 時間重合を行った。重合終了後、固体触媒成分を精製ヘプタンで数回洗浄し、さらに、二酸化炭素を供給し 24 時間攪拌した。

(3) プロピレン／1-オクテン共重合体の製造

攪拌装置付きステンレス製耐圧オートクレーブを乾燥、窒素置換した後、窒素気流下に脱水ヘプタン400ミリリットル、1-オクテン10ミリリットル、ジシクロペンチルジメトキシシラン0.25ミリモル、トリエアルミニウムヘプタン溶液2.0ミリリットル（アルミニウム原子換算2.0ミリモル）を加え、500rpmで攪拌を開始し、70℃まで昇温した。

次に、(2)にて調製した触媒をチタニウム原子換算で5マイクロモルオートクレーブへ投入し、水素をゲージ圧0.5kg/cm²Gまで導入した。さらに、プロピレンをゲージ圧7.0kg/cm²Gで連続的に供給し6時間重合を行った。重合終了後、未反応プロピレンを脱圧により除去した。反応混合物を大量のメタノールへ投入し、ろ過、乾燥によりプロピレン／1-オクテン共重合体83.5gを回収した。

共重合体の評価結果を第5表に示す。

比較例5

プロピレン／エチレン共重合体の製造

攪拌装置付きステンレス製耐圧オートクレーブを乾燥、窒素置換した後、窒素気流下に脱水ヘプタン400ミリリットル、ジシクロペンチルジメトキシシラン0.25ミリモル、トリエアルミニウムヘプタン溶液2.0ミリリットル（アルミニウム原子換算2.0ミリモル）を加え、500rpmで攪拌を開始し、70℃まで昇温した後、エチレンを0.8リットル／分、プロピレンを2.9リットル／分、水素を0.2リットル／分の流量にて供給し、全圧をゲージ圧7.0kg/cm²Gとした。

次に、比較例4にて調製した触媒をチタニウム原子換算で5マイクロモルオートクレーブへ投入し、重合を開始した。6時間重合を行った後、未反応エチレンおよびプロピレンを脱圧により除去した。反応混合物を大量のメタノールへ投入し、ろ過、乾燥によりプロピレン／エチレン共重合体70.5gを回収した。

共重合体の評価結果を第5表に示す。

第 4 表

	プロピレン 含有量 (モル%)	数 平 均 分 子 量 Mw	[mm] (%)	末端ビニル基
実施例 7 共重合体 I	99.5	97,000	95.4	存 在
実施例 8 実施例 9 共重合体 III	96.3	122,000	98.2	存 在

第 5 表

	プロピレン 含有量 (モル%)	メルトインデックス MI (g/10分)	溶融張力 MS (g)	log(MS) (%)	$-0.907 \times$ $\log(MI)$ $+0.375$
実施例 7 共重合体 II	99.8	6.6	1.4	0.82	-0.37
比較例 4	99.2	6.8	0.2	-0.70	-0.38
実施例 8 共重合体 IV	98.5	16.1	1.5	-0.30	-0.72
比較例 5	98.0	15.1	<0.1	<-1.0	-0.69
実施例 9 共重合体 V	9.3	0.8	—	—	—

以下の実施例 10、11、比較例 6 は、本願の第 2 の発明に対応する実施例である。

実施例 10

(1) エチレン／プロピレン共重合マクロモノマーの製造

攪拌装置付き 1.6 リットルステンレス製耐圧オートクレーブに、窒素気流下脱水トルエン 600 ミリリットル及びメチルアルミノキサン (Methylaluminoxane) の 1.45 モル／リットルトルエン溶液 (東ソー・アクゾ社製) をアルミニウム原子換算で 6 ミリモル投入した。温度を 20℃ に制御しながら、500 rpm で攪拌を開始し、プロピレンをゲージ圧 7.0 kg/cm²G で飽和するまで供給した。その後、引き続きエチレンを、分圧で 2.0 kg/cm² の圧力で飽和するまで供給した。さらにバランスラインを通して、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムジクロリド ($Cp^*_2HfCl_2$) 20 マイクロモルを含むトルエン溶液 20 ミリリットルをオートクレーブ内に注入し、20℃ にて共重合を開始した。この際、エチレンの供給は、全圧が一定となるように 10 分間連続的に導入した。

反応終了後、未反応モノマーを脱圧によりオートクレーブ系外へ逃がし、さらに窒素パージにより完全に除去したのち、少量のメタノールで触媒成分を失活させた。

回収したエチレン／プロピレン共重合マクロモノマーを含む反応混合物は、希塩酸／メタノール／水で脱灰した。さらに、イオン交換水で 5 回洗浄したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、蒸発乾固により、エチレン／プロピレン共重合マクロモノマーを回収したところ、収量は 59.5 g であった。

(2) エチレン／プロピレンとエチレン／プロピレン共重合マクロモノマーとの共重合

上記 (1) で得られたマクロモノマーをトルエンに溶解し、室温可溶部のみを分別した。可溶部の割合は 76 重量% であった。この可溶部分のトルエン溶液を、窒素バブリングにより、脱水、脱酸素処理を施した。

攪拌装置付き 0.5 リットルステンレス製耐圧オートクレーブを乾燥・窒素置換した後、脱水ヘプタン 400 ミリリットル、上記共重合マクロモノマー 3.1 g の

トルエン溶液、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.5 ml (アルミニウム原子換算で 0.5 ミリモル) を加え、回転数 500 rpm で攪拌を開始し、反応系の温度を 70℃ まで昇温した。

次に、シリカ (SiO_2) に担持されたメチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 0.8 ミリモル含むヘプタンスラリー溶液 15 ミリリットルと *rac*-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド (*rac*- $\text{Me}_2\text{Si} [2\text{-Me-4-Ph-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$) のヘプタン溶液 1.0 ミリリットル (5 マイクロモル相当) を室温において 10 分間接触させた後、この触媒混合物を、オートクレーブに投入した。

次に、エチレン 0.15 リットル/分、プロピレン 3.06 リットル/分の流量で連続的に供給し、全圧をゲージ圧 7 kg/cm² G として 2 時間重合を行った。重合終了後、脱圧により未反応モノマーを除去した後、1 ミリリットルのメチルアルコールを反応混合物に注入することにより、触媒の失活を行った。さらにヘプタンを 300 ミリリットル投入し、30℃ で 2 時間攪拌した後、共重合体を回収し、同様の操作を 3 回実施した。風乾後、減圧乾燥により、47 g の共重合体を得た。この共重合体の物性の評価結果を第 6 表に示す。

また、共重合体中のエチレン/プロピレン共重合マクロモノマーの含有量は下記の方法により求めた。

¹H-NMR 測定により得られるメチル炭素/メチレン炭素の比から、上記 (1) で製造したエチレン/プロピレン共重合マクロモノマー、及び上記 (2) で得られ共重合体のエチレン/プロピレン組成をそれぞれ算出し、上記 (2) で得られたプロピレン系共重合体中のエチレン/プロピレン共重合マクロモノマーの含有量を求めた。また、エチレン/プロピレン共重合マクロモノマーのエチレン/プロピレン組成比から、マクロモノマー中のエチレン含有量を求めた。その結果を第 6 表に示す。

第 6 表

		実施例 10
分子量	Mw	388,000
	Mw/Mn	2.6
極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)		2.19
熔融張力MS (g)	実測値	5.7
	計算値 ¹⁾	3.3
MI ₅ (g/10分)		3.1
MI _{2.16} (g/10分)		0.69
MI ₅ /MI _{2.16}	実測値	4.49
	計算値 ²⁾	3.76
融点T _m (°C)		149
マクロマー含有量 (重量%)		1.8
エチレン単位含有量 (重量%)		97.5

注1) $\log MS = -0.907 \times \log [MI] + 0.375$ より算出

2) $MI_5/MI_{2.16} = 0.240 \times Mw/Mn + 3.10$ より算出

比較例 6

ポリプロピレン ($[\eta] = 0.82$ デシリットル/g) とエチレンプロピレンランダム共重合体 (エチレン含有量 29 重量%、 $[\eta] = 3.65$ デシリットル/g) とを、プラストミルにて第 7 表に示す組成で、200℃、回転数 100 rpm の条件で 5 分間熔融混練した。得られた混練物を、230℃の条件でプレス成形して、厚み 2 mm のシートを作成した。このシートより試験片を切出して、物性評価を行った。また、透過型顕微鏡により、相分離構造を観察した。その結果を第 7 表に示す。

実施例 11

ポリプロピレン ($[\eta] = 0.82$ デシリットル/g) とエチレンプロピレンランダム共重合体 (エチレン含有量 29 重量%、 $[\eta] = 3.65$ デシリットル/g) と、実施例 10 で得た共重合体とを、プラストミルにて第 7 表に示す組成で、200℃、回転数 100 rpm の条件で 5 分間溶融混練した。得られた混練物を用いて比較例 6 と同様にして試験片を作成し、物性評価を行い、また、透過型顕微鏡により、相分離構造を観察した。その結果を第 7 表に示す。

第 7 表から明らかなように、実施例 11 の試験片は、比較例 6 のものに比べて、エチレンプロピレン共重合体相の平均粒径が小さくなっていることから相溶性が向上している。またその結果、アイゾット衝撃強度も向上している。

第 7 表

	比較例 6	実施例 11
ポリプロピレン量 (重量部)	84	76
エチレンプロピレン共重合体量 (重量部)	16	14
プロピレン系共重合体	—	実施例 10 の共重合体使用
プロピレン系共重合体量 (重量部)	0	10
アイゾット衝撃強度 (ノッチ付き、23℃) (KJ/m ²)	5.6	7.0
エチレンプロピレン共重合体相の平均粒径 (μm)	4.1	1.2

産業上の利用可能性

本発明のプロピレン系重合体は、従来のプロピレン系重合体と同等又は同等以上の物性を保持するとともに、十分な熔融張力、熔融粘弾性、熔融流動性などを有し、熔融加工特性に優れ、熔融張力の制御が可能であって、発泡成形、シート成形、ブロー成形などに適している。また熔融加工特性に優れ、従来のプロピレン系重合体では利用に制約のあった成形法、例えば大型ブロー成形や押出し発泡成形などに適用することができる。

さらに、プロピレン単独重合体とプロピレン系ランダム共重合体やブロック共重合体との相溶化剤としても好適である。

請求の範囲

1. (a) 温度 230℃において測定した荷重 5.0 kg でのメルトインデックス MI_5 (g/10分) と荷重 2.16 kg でのメルトインデックス $MI_{2.16}$ (g/10分) との比 $MI_5/MI_{2.16}$ と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定した重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n とが、式

$$MI_5/MI_{2.16} \geq 0.240 \times M_w/M_n + 3.1 \quad \dots (I)$$

の関係を満たすこと、及び (b) 温度 230℃において測定した熔融張力 MS (g) と、テトラリン溶媒中、温度 135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g) とが、式

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.68 \quad \dots (II)$$

の関係を満たし、かつ該極限粘度 $[\eta]$ が 0.1～15.0 dl/g の範囲にあることを特徴とするプロピレン系重合体。

2. プロピレン系重合体が、プロピレンとエチレン及び/又は炭素数 4 以上の α -オレフィンとの共重合部をグラフト鎖として有するプロピレン系共重合体である請求項 1 に記載のプロピレン重合体

3. M_w/M_n が 1.5～4.0 であり、かつプロピレンとエチレン及び/又は炭素数 4 以上の α -オレフィンとの共重合部の含有量が 3 重量%以上である請求項 2 記載のプロピレン系共重合体。

4. プロピレン単独重合体とプロピレン系ブロック共重合体又はプロピレン系ランダム共重合体との相溶化剤として用いる請求項 2 記載のプロピレン系共重合体。

5. プロピレン系重合体が、プロピレン系単独重合体である請求項 1 に記載のプロピレン系重合体

6. M_w/M_n が 1.5～4.5 である請求項 5 記載のプロピレン重合体。

7. 示差走査型熱量計により測定した融点が 120～165℃である請求項 5 記載のプロピレン単独重合体。

8. エチレン、炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類から選ばれる少なくとも一種以上の単量体の重合体からなる主鎖と、プロピレン単独重合体またはプロピレンとエチレン、炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類から選ばれる少なくとも一種以上の単量体との共重合体からなる側鎖を有し、側鎖においてプロピレン連結部の立体規則性を示すアイソタクチックトリアッド分率 [mm] が80%以上であることを特徴とする分岐状ポリオレフィン。

9. 炭素数2ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類から選ばれる少なくとも一種以上の単量体の重合体からなる主鎖と、プロピレンとエチレン、炭素数4ないし20の α -オレフィン、環状オレフィンおよびスチレン類から選ばれる少なくとも一種以上の単量体との共重合体からなる側鎖を有し、側鎖においてプロピレン連結部の立体規則性を示すアイソタクチックトリアッド分率 [mm] が80%以上であることを特徴とする分岐状ポリオレフィン。

10. ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定したポリエチレン換算の重量平均分子量が5,000ないし1,000,000である請求項8または9に記載の分岐状ポリオレフィン。

11. 熔融張力MSが、共重合組成とメルトインデックスMIとを同一とした直鎖状ポリオレフィンの熔融張力MSよりも大きい請求項8または9に記載の分岐状ポリオレフィン。

12. 温度230℃において測定した熔融張力MS (g) と、メルトインデックスMI (g/10分) とが、式

$$\log MS \geq -0.907 \times \log MI + 0.375 \quad \cdots (I)$$

の関係を満たし、かつプロピレン含有量が60ないし99.9モル%の範囲にある請求項8または9に記載の分岐状ポリオレフィン。

13. 分岐状ポリオレフィンを構成する主鎖および側鎖の構成単量体が同一であり、実質的にゲルを含まない請求項9に記載の分岐状ポリオレフィン。

14. (a) プロピレンの含有量が60~99.9重量%の範囲にあること、(b) 温度230℃において測定した荷重5.0kgでのメルトインデックスMI₅ (g

／10分)と荷重 2.16 kgでのメルトインデックス $MI_{2.16}$ (g／10分)との比 $MI_5/MI_{2.16}$ と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で測定した重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n とが、式

$$MI_5/MI_{2.16} \geq 0.240 \times M_w/M_n + 3.10 \quad (I)$$

の関係を満たすこと、及び(c)温度 230℃において測定した溶融張力 MS (g)とメルトインデックス MI (g／10分)とが、式

$$\log MS > -0.907 \times \log MI + 0.375 \quad (II)$$

の関係を満たし、かつテトラリン溶媒中、温度 135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.1～15.0デシリットル／gの範囲にあり、炭素数 2～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれる一種以上からなる主鎖(但し、プロピレンの単独重合鎖を除く)、並びにエチレンと炭素数 3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれる一種以上との共重合部をグラフト鎖として有することを特徴とする分岐状ポリオレフィン。

15. M_w/M_n が 1.5～4.0であり、かつエチレンと炭素数 3～20の α -オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれる一種以上との共重合部の含有量が3重量%以上である請求項14記載の分岐状ポリオレフィン。

16. プロピレン系単独重合体とプロピレン系ブロック共重合体又はプロピレン系ランダム共重合体との相溶化剤として用いる請求項14記載の分岐状ポリオレフィン。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/02480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08F10/06, 255/02, C08L23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C08F10/00-10/14, 110/00-110/14, 210/00-210/18,
C08F255/00-255/10, C08L23/00-23/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 07-138422, A (Chisso Corp.), 30 May, 1995 (30. 05. 95), Claims (Family: none)	1-16
A	JP, 06-299013, A (Chisso Corp.), 25 October, 1994 (25. 10. 94), Claims & DE, 4340194, A1 & US, 5416169, A	1-16
A	JP, 06-157666, A (Chisso Corp.), 7 June, 1994 (07. 06. 94), Claims & DE, 4340194, A1 & US, 5416169, A	1-16
A	JP, 05-338055, A (JSP Corp.), 21 December, 1993 (21. 12. 93), Claims (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
21 September, 1998 (21. 09. 98)

Date of mailing of the international search report
6 October, 1998 (06. 10. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl^o C08F10/06, 255/02, C08L23/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl^o C08F10/00-10/14, 110/00-110/14, 210/00-210/18,
C08F255/00-255/10, C08L23/00-23/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 07-138422, A (チッソ株式会社) 30. 5月. 1995 (30. 05. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP, 06-299013, A (チッソ株式会社) 25. 10月. 1994 (25. 10. 94) 特許請求の範囲&DE4340194, A1&US541616 9, A	1-16
A	JP, 06-157666, A (チッソ株式会社) 7. 6月. 1994 (07. 06. 94) 特許請求の範囲&DE4340194, A1&US541616	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 09. 98

国際調査報告の発送日

06.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松井 佳章

4 J

7 4 4 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	9, A JP, 05-338055, A (株式会社ジェイエスピー) 21. 12月. 1993 (21. 12. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16